

16 D 21

特 許 公 報

特 許 出 願 公 告
昭 41-4454
公 告 昭 41. 3.12
(全13頁)

2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパ
ンの製法

特 題 昭 37-32195

出 願 日 昭 37. 8. 1

特許第 300076 号の追加

優先権主張 1961. 8. 1 (アメリカ国) 128523

発 明 者 アンソン、ロイ、グロウアー
アメリカ合衆国ニュージャージー州ブ
レインフィールド、イースト、フラン
ト、ストリート802

同 ラバート、エドワード、リチャード
アメリカ合衆国ニュージャージー州ニ
ューアーク、クリフトン、アヴィニ
ュー25

出 願 人 ユニオン、カーバイド、コーポレー
ション

アメリカ合衆国ニューヨーク州ニ
ューヨーク市パーク・アヴィニュー270

代 表 者 エドワード、フランシス、ランバート

代 理 人 弁理士 山際宏

図面の簡単な説明

図面は本発明方法の 1 実施例を示す系統図である。

発明の詳細な説明

本発明は 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)
プロパンの製法に関する。さらに詳しくは、本発明は
超高純度の 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)
プロパンの改良された連続的製法に関する。

当技術において現在採用されている方法では、すべ
ての用途に充分な純度の 2, 2-ビス(4-ヒドロキ
シフェニル)プロパンを工業的量が供給することが
できない。たとえば、多量の 2, 2-ビス(4-ヒドロ
キシフェニル)プロパンは、現在発達しつつあるエポ
キシ樹脂の分野および最近急速に発展しつつある
ポリカーボネート樹脂およびポリヒドロキシエーテル
樹脂の分野における基礎原料として使われる。エポキ
シ樹脂の用途では純度が少くとも 92% の 2, 2-ビ
ス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンを必要とし、
またポリカーボネート樹脂やポリヒドロキシエーテル
樹脂の用途ではもつと高純度の 2, 2-ビス(4-ヒ
ドロキシフェニル)プロパン原料を必要とする。

これら重合体中に不純物がある程度のわずかな量以
上に存在するとこれら重合体の品質に非常に有害な効

果をおよぼすことが知られている。既知の精製方法に
よれば工業的に入手できる 2, 2-ビス(4-ヒドロ
キシフェニル)プロパンの純度を約 96% に高めるこ
とができる。この純度は一般にエポキシ樹脂の用途に
充分であるが、ポリカーボネート樹脂やポリヒドロキ
シエーテル樹脂の製造に必要な一層高純度の 2, 2-
ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン原料を提供
するには複雑な精製方法が必要とされる。さらに、こ
れら精製方法は長い時間を要しそして装置や消耗材料
の面で費用がかかる。また、2, 2-ビス(4-ヒド
ロキシフェニル)プロパンの製造に一般に採用されて
いる方法では、鉱酸縮合剤または縮合触媒の存在の下
でフェノールをアセトンと縮合させる。これらの方法
では硫酸や塩酸のような強い鉱酸はその操作を困難に
するにもかかわらず一般に使われそしてむしろ好まれ
ている。これら強力な触媒を使用するにもかかわらず、
既知の方法はその反応成分と触媒とを長時間 接触 さ
せることが必要であつて、10~16 時間またはそれ
以上の接触時間を必要とすることもまれではない。工
業的方法において経済的に当然重要な接触時間を短縮
するために、従来は別の処理段階または助触媒の使用
が行われた。

たとえば浸漬段階の後に縮合反応を行うことが提案
された。この方法は本質的には単に 2 段階反応である
が、浸漬段階を経ないで縮合反応させた場合よりも接触時
間をわずかに減ずるに過ぎずまた生成物の純度を従来達成さ
れた純度よりも大して高めない。鉱酸で接触されたアセトンとフ
エノールとの縮合反応は反応所要時間の点で不利でありまたそ
の生成物の純度がわずかに 70% ないしせいぜい 92% であ
るに過ぎない。この純度の水準はポリカーボネート樹脂
やポリヒドロキシエーテル樹脂の製造原料にまったく
不適當であつて、精製したとしてもかろうじてエポキ
シ樹脂の製造原料として適するに過ぎない。

また、フェノールとアセトンとを縮合させて 2, 2-
ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンとなす縮
合速度を著しく速めるために助触媒すなわち促進剤を
使うことが知られている。しかし、助触媒の使用に応
じて生成物の汚染も増加する。アセトンとフェノール
との縮合反応の促進剤として普通使われている物質は
その反応混合物中に可溶性の固体、液体または気体の
いおう含有化合物である。これまで知られているすべ
ての反応では、これら物質またはこれらの反応副生物
がその反応生成物中に不純物として常に存在した。こ
れら不純物はその 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェ

(2)

特 公 昭 41-4454

ニル)プロパンに特徴のある臭いと判然とした色とを与えるものであるが、これらを簡単に除去することができない。したがって、この除去が困難であるために、既知の工業的方法で鉍触媒とともに促進剤を使うことによつて速度が促進される利点は実質的に相殺される。その結果、現在採用されている方法は助触媒を使わないで反応速度を犠牲にするかまたは助触媒を使用して生成物の純度を犠牲にしていた。

現在、約92%よりも純度の高い2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンを工業的大量に入手することができないために、入手できる最高の等級すなわち92%の純度の2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンをたとえばフェノールから再結晶によつてさらに精製している。この再結晶処理において、その精製された生成物の回収率は約50%ないしまれには90%に過ぎないから、これが最後に得た2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン生成物の生産費をかなり高める。

したがって、基礎原料たる2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンに依存して現在急速に発達しつつあるエポキシ樹脂工業、ポリカーボネート樹脂工業およびポリヒドロキシエーテル樹脂工業に超高純度の2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンを提供するために十分に低い生産費で連続的に製造する必要があることと、触媒または促進剤の痕跡も含まずまた副生物を実質的にまったく含まない超高純度のビスフェノールを、費用のかかる精製段階を行わずにかつ常に定常状態条件で100%に達する処理効率をもつて終始一貫して提供する方法をさきに開発した。

この方法は、本明細書に参照として包含されるエフ・エヌ・アベル氏、ビー・フェアバーク氏およびエンチ・エル・ベンダー氏によつて1959年10月20日に出版された米国特願第768409号の明細書〔本発明の原発明である特許第300076号(特公昭37-981)の明細書参照〕に記載されているが、この方法は本質的には実質的に無水状態の下でアセトンと化学量論的割合よりも過剰量のフェノールとの混合物を約30~125℃で実質的に不溶性の陽イオン交換樹脂と連続的に接触させることによつて、そのフェノールと少なくとも1部分のアセトンとを反応させ、この反応帯域からの流出物を2つの流れすなわち2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン-フェノール付加物と反応副生物と若干量の遊離フェノールとを含む第1の流れと、アセトンと水と残りの遊離フェノールとを含む第2の流れとに分離し、その第1の流れにおける2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンを反応副生物および遊離フェノールから分離しそして好ましくはその第2の流れを脱水し、そして前記反応副生物と

乾燥アセトンとフェノールとを前記反応帯域に循環させることからなる。

このアベル氏その他による特願第768409号の明細書に記載されているように、この方法では所望の2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン生成物のほかに多数の反応副生物を生成する。しかし意外にも、これら副生物を循環させることによつてその定常状態濃度が達成されそして次のフェノールとアセトンとの反応が實際上100%の効率で進むことが判つた。通常、反応体のモル比、温度、触媒、反応%その他について好ましい条件の下で操作する場合に、循環状態で得られる副生物の定常状態濃度はフェノールを含まない量の約40重量%である。すなわち、その反応帯域からの流出混合物(この中のフェノールの存在量を考えない)の約40重量%は2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン以外のアセトン-フェノール反応生成物からなる。しかし、初めの原料を使つて行つた同じ反応条件ではアセトン-フェノール反応副生物の平衡濃度がわずかに約20重量%である。ゆえに、前記循環状態の下で得られる副生物の定常状態濃度を約50%だけ低められる理論的可能性がある。

この低められた定常状態副生物濃度による利益は主に粗生成物の純度が高められること、そしてこれによつて超高純度のビスフェノール生成物の取得が簡単になることである。ゆえに、副生物の定常状態濃度の低下は直接に生成物純度を高めかつ同様に処理生産力を増加する、すなわち換言すれば前記アベル氏その他による特願第768409号の明細書に記載の方法を改良するものである。

通常、反応時間すなわち反応帯域中の反応体間の接触時間を長くすればその製造業者をして定常状態における平衡濃度に接近させることが可能であると予想される。しかし、この方法は後述の理由によつて前記陽イオン交換樹脂触媒によるフェノール-アセトン反応に採用されなかつた。

ゆえに、本発明の目的は超高純度の2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンを製造するための改良された連続的な陽イオン交換樹脂接触方法を提供することにある。

本発明の他の目的はアセトン-フェノール副生物の定常状態濃度をその平衡濃度に従来達成されたよりも一層接近させることからなる、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンを連続的に製造するための陽イオン交換樹脂方法を提供することにある。さらに他の目的は本明細書で明らかにする。

本発明者は、前記アベル氏その他による方法におけるアセトン-フェノール反応副生物の少なくとも1部分をその反応帯域の外で2,2-ビス(4-ヒドロキ

(3)

特 公 昭 41-4454

シフエニル)プロパンに転移させて、その反応帯域中のアセトン-フェノール反応副生物の定常状態濃度を低めることによつて、この定常状態濃度をその平衡濃度に一層接近させ得ることを知つた。この方法は一般にその反応帯域からの流出混合物を、これから縮合反応の水と未反応のアセトンとの実質的に全量を分離することによつて濃縮し、この濃縮された流出混合物をフェノール溶媒で飽和された実質的に不溶性の陽イオン交換樹脂の多孔性物質からなる転移反応帯域に通して、そのアセトン-フェノール反応副生物をさらに反応させて2,2-ビス(4-ヒドロキシシフエニル)プロパンとなしそしてこの生成物に富む流出混合物を追加のフェノールおよびアセトンとともに前記反応帯域に戻すこととなる。なお、この転移反応帯域に供給する混合物は2,2-ビス(4-ヒドロキシシフエニル)プロパン含有量の低いのが好ましい。この条件はその反応帯域に導入する前の流出混合物から、その2,2-ビス(4-ヒドロキシシフエニル)プロパンをフェノールとの等モル付加物として除くことによつて達成される。

すなわち、転移反応も起こることが知られている前記フェノール-アセトン帯域内の反応体間の接触時間が長いと定常状態副生物濃度の実質的な減少をもたらされないが、意外にも特別の反応帯域たる転移反応段階の導入によつてその濃度の実質的な減少が可能になるのである。本発明者はこの事実任意特殊な理論的説明を与えようとは思わないが、本発明方法のこのすぐれた結果はその転移反応を水の実質的に完全な不在の下で行うことに帰因するものと考えられる。わずかな量の水(すなわち反応副生物を含有する混合物の重量の約15重量%以上の量)が存在すると転移反応による2,2-ビス(4-ヒドロキシシフエニル)プロパンの生成が完全に禁止される。ゆえに、水を一般に1.5重量%よりも多く生成する前記フェノール-アセトン縮合反応においては、たとえ長い反応時間でも副生物の濃度を実質的に減ずることはない。これはその理論的平衡濃度が達成される前に、その反応帯域内で陽イオン交換樹脂触媒によつて2,2-ビス(4-ヒドロキシシフエニル)プロパンに転移する副生物の転移反応速度が無視できる程の水準に充分に達するためである。

本発明方法によれば、その縮合反応帯域および転移反応帯域の大きさや寸法は、各混合物が陽イオン交換樹脂と適当に接触すれば別に制限を設けない。たとえば適当な帯域は室、タンクまたはオートクレーブその他のような断面積の大きいものおよび管状容器やコイルのような断面積に制限のあるものその他である。本発明方法では直列または並列に連結された複数個の反応

帯域または転移反応帯域を使うことができる。また、これら帯域はいずれもその中の温度を保持または調節する装置および触媒が流出物に運び去られないようにする装置を備えているのが好適である。

縮合反応

この反応帯域中のアセトンとフェノールとの滞留時間は主に反応成分の特定のモル比、使用した陽イオン交換樹脂の量と型、採用温度、所望の変換率%、その他の要素によつて広く変えることができる。この反応帯域中の滞留時間はもつとも短かくて反応を開始させるのに十分な時間であり、もつとも長くても存在する反応成分相互の反応が実質的に完結するのに十分な時間である。通常、アセトンの少くとも5モル%が反応にあずかり、そして95モル%よりも多くない量が反応にあずかるのが望ましい。本発明者はアセトンの変換率が最少20%そして最高80%であるのが好ましい。ことに約50%の変換率が好ましい。その理由は変換率が増すとその反応速度が減少しそしてその工程は単位時間当りの生成物の量の点で不経済になる。本発明では収量の点で滞留時間に制限を設けない。それは比較的短い移動時間および低い変換率で得られる収量は長い接触時間および高い変換率で達成される収量と同じく極めて高収量であるからである。1時間程度の短かい接触時間および約50%の変換率をもつとも望ましい。その理由は消費されたアセトンを基とした理論量の約99%の定常状態収量で2,2-ビス(4-ヒドロキシシフエニル)プロパンを提供するからである。

なお、本明細書でフェノールとあるのはフェニルハイドロオキシドC₆H₅OHだけを意味したアセトンとあるのはジメチルケトンだけを意味するものである。

このアセトン-フェノール反応は好ましくはフェノールを化学量論的よりも過剰な量すなわち反応帯域中に存在するアセトン1モル当りフェノール2モルよりも多い量そして好ましくはアセトン1モル当りフェノール約3~20モルの割合で行われる。その反応帯域の温度が比較的に低い場合にはフェノール対アセトンの比が比較的大すなわち約12:1またはそれ以上であるのが望ましい。その理由は固化した反応生成物またはこの反応生成物とフェノールとの結晶化付加物によつてその反応帯域がつまるのを防ぐためである。ことに、フェノール対アセトンのモル比が6:1ないし12:1であるのが好ましい。また、消費されたアセトンにもとずいた変換率が50%の場合にフェノール対アセトンのモル比が10:1であるのがことに好ましい。

連続操作において2,2-ビス(4-ヒドロキシ

エニル)プロパンの高い生成割合を保つためには、実質的に無水の反応体(すなわち水を2.0重量%よりも少ない量で含有する反応体)をその反応帯域に供給することが必要である。その理由は本発明方法の全効率は、陽イオン交換樹脂による触媒作用を最適とするために、反応帯域中の水の存在量を2.0%よりも少量としないかにかかっているからである。

反応帯域内の温度は反応体を液相に保つような温度であるのがよい。一般に、反応帯域内に使用した温度が低ければ低い程、固化した2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンまたはそのフェノールとの結晶性付加物が塔をつまらせないように2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンの濃度を低くする必要がある。また、反応体、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンまたは陽イオン交換樹脂の分解を惹起するような高温度または副生物を不当な割合で生成させるような高温度は避けるべきである。反応帯域内に使用する特殊な温度はその反応帯域内の他の操作条件たとえば1回の通過当りの交換率、滞留時間すなわち触媒と反応体との間の接触時間、圧力その他によつて約30~125℃で変えることができる。また、40℃よりも一層低い温度で起る固化した反応生成物によつて反応帯域のつまることを避けるためと2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンを良好な割合で生成させるために、温度は約40~100℃の範囲が好ましい。

反応速度と収率との両方に関する最適の結果は70~90℃の温度範囲で得られるので、これらの温度がことに好ましい。その反応帯域は大気圧、減圧または加圧のいずれかによつて保持されていることができる。この反応帯域内に不活性雰囲気を使うこともできる。一般に物質を連続的操作の系内に適当に流通させるために、大気圧またはわずかに高めた圧力が好ましい。転移反応

前記転移反応帯域内の流出混合物の滞留時間はおもに所望される転移割合、採用する温度および使用する陽イオン交換樹脂の交換能力によつて広く変えることができる。この滞留時間もつとも短かくてその転移反応を開始させるのに十分な時間でありそしてつとも長くてその反応副生物の2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンへの転移を実質的に完結させるのに十分な時間(すなわち平衡を確立させるのに十分な時間)である。

本発明方法によつて転移段階を実施するには、その流出混合物から先ず未反応のアセトンと縮合反応の水との実質的に全量を除くのである。このようにしてアセトンと水を除いた流出混合物はフェノールとアセトナールフェノール生成物たる2,2-ビス(4-

ヒドロキシフェニル)プロパンと種々なアセトナールフェノール副生物(たとえば4-p-ヒドロキシフェニル-2,2,4-トリメチルクロマン(すなわちダイアニンの化合物)、トリフェノールおよび2,4-ジヒドロキシ-2,2-ジフェニルプロパン)とからなる。これら副生物を本明細書では一般にアセトナールフェノール反応副生物と呼ぶ。これらのうちで2,4-異性体が主なアセトナールフェノール反応副生物である。これら反応副生物を2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンに転移させるために、その転移反応帯域は本質的に無水すなわちこの転移反応帯域に入る流出混合物の重量にもとづいて水を1.5重量%よりも少量で含有することが重要である。すでに述べたように、水の含有量が1.5%よりも多量であると、転移反応を禁止する。最良の転移割合を得るためには、無水の状態すなわちその転移反応帯域内の含水量が0.5%よりも少量であるのが好ましい。

この転移反応帯域内の温度を50~100℃の範囲にわたつて変えることができる。この範囲の比較的低温度では、転移割合が最大であるが副生物の平衡割合も増加する。反応にその範囲の比較的低温度では、その平衡割合は最小であるが転移割合が一層小さい。ゆえに、約60~90℃の転移反応帯域温度を採用することによつて、転移割合と副生物の平衡温度との間を妥協させるのが望ましい。後記実施例に記載した大きさの転移反応帯域でしかもその実施例で使つた触媒をもつて最適の転移割合と平衡温度とを得るためには約75℃が適当である。また、一連の転移反応帯域を次第に低温度になるように加熱するのが好適であつて、このようにすれば初めの転移反応が素速く行われるにもかかわらず最終の平衡濃度が低く保持される。

この転移反応帯域を大気圧、減圧または加圧の下で保持することができる。不活性ガス雰囲気を使うこともできる。一般に、物質を連続的操作の系内に適当に流通させるために大気圧またはわずかに高めた圧力を使うのが好ましい。

本発明者は本発明の連続的方法の縮合段階および転移反応段階における固体触媒として陽イオン交換樹脂を使う。これら樹脂はその反応混合物および流出混合物に不溶性であるので、縮合反応帯域または転移反応帯域の流出物から触媒を分離する問題および生成物中の少量の触媒不純物を除去する問題がなくなる。これら縮合反応段階、転移反応段階および分離段階を通じてその触媒はそれら反応帯域または転移反応帯域中に残留しそしてその処理装置内の他の場所にはどこにも現われない。本発明方法におけるこれら触媒の使用寿命は無限に長い。すなわち、ナトリウム、カリウム、カルシウムその他のような塩基性金属イオンや樹脂の

(5)

特公 昭 41-4454

陽イオン交換性基を不活性にする他の汚染物を導入しないように注意すれば、この陽イオン交換樹脂を必ずしも再生する必要がない。この不溶性触媒の使用はさらに次の2つの利点を有する。

- 1 この不溶性樹脂を使わない場合には必ずしも使用しなければならない耐酸性装置を必要としない。
- 2 他の方法で普通行われる中和段階が不要である。

本発明方法で有用なイオン交換樹脂は陽イオン交換性基を化学的に結合しても実質的に不溶性の重合骨格である。この結合した酸性基の交換能力と、フェノール-アセトン反応混合物または抽出混合物と接触できるこの酸性基の数とが特定のイオン交換樹脂の触媒効果を定める。すなわち、樹脂の重合骨格に結合した酸性基の数はその理論的イオン交換能力を決定するが、触媒効果の一層正確な基準は反応体との接触にあずかる酸性基の数である。この接触はイオン交換樹脂の内面と外面との両面で起ることができる。ゆえに、最大の表面積を与える樹脂の形状たとえば多孔性微細球またはビーズが非常に望ましいもので、本発明方法の縮合および転移反応の速度を大にしかつとも経済的にする。しかし使用するイオン交換樹脂の特殊な形には制限を設けない。

このイオン交換樹脂は反応混合物およびこの樹脂が使用中に触れるあらゆる溶媒に実質的に不溶性であるべきである。樹脂の不溶性は一般に樹脂中の交差結合度の高いことによるが他の要素たとえば高分子量または高結晶化度によつても生ずる。

一般に、樹脂の交換能力すなわち乾燥樹脂1g当りの酸のミリ当量数が大であればある程、この樹脂は本発明方法で使うのに望ましい。そして乾燥樹脂1gにつき酸の約2ミリ当量よりも大きい交換能力をもつ樹脂が好ましい。ことに好適なものは交換能力の一層大きい酸の陽イオン交換性基をもつ樹脂である。スルホン酸基をもつ樹脂によつて得られた結果は非常に満足であつた。本発明方法で使うのに非常に好適なイオン交換樹脂の中にはスルホン化されたスチレン-ジビニルベンゼン共重合体、スルホン化された交差結合スチレン重合体、フェノール-ホルムアルデヒドスルホン酸樹脂、ベンゼン-ホルムアルデヒドスルホン酸樹脂その他がある。これら樹脂のうち大抵のものおよび多くの他のものはアンバーライトXE-100（ローム・アンド・ハース社）、ダウエツクス50-X-4（ダウ・ケミカル社）、バームチットQH（バームチット社）、およびチエムプロ0-20（ケミカル・プロセス社）のような商品名で市販されている。

多くのイオン交換樹脂は製造業者からナトリウム塩または他の塩の形で入手できるが、本発明方法で使う前に水素型すなわち酸型に変えなければならない。こ

の変換はその樹脂を適当な酸の溶液で洗うことによつて容易に行うことができる。たとえばスルホン化された樹脂はこれを硫酸溶液で適当に洗うことができる。この変換処理中に生成した塩は、その樹脂を水またはその塩の溶媒で洗うことによつて都合良く除去される。

上述した洗浄操作または製造業者の輸送法の結果として、その樹脂は自己の重量の50～100%に当る水をしばしば含有している。本発明方法において縮合反応触媒としてこのイオン交換樹脂を使う場合にはその使用に先立つてその水を実質的に全部すなわち含水量が最大約2%になるまで除去しなければならずまた転移反応触媒として使う場合にはその使用に先立つて含水量が最大約15%になるまで除去しなければならない。樹脂中の水を除去するのに適する方法は樹脂を炉の中で減圧の下で乾燥し、樹脂の内部空間をフェノール溶媒で元すのに十分な時間におたつてその樹脂を液状の無水フェノール溶媒中に浸漬し、そして過剰のフェノールの存在の下で水とフェノールとを共沸蒸留させることを包含する。

このようにして樹脂を全体にわたつて一旦無水状態に調整すれば、本発明方法で使用中のどのようなときにも再調整する必要がない。また、触媒を処理装置中に装入した後に実質的に全部の水が除去されるまで、この触媒中に反応混合物を単に通すことによつて調整することができる。この処理においては調整はアセトンとフェノールとの両方で行われる。

なお、本明細書でフェノール溶媒で飽和された陽イオン交換樹脂とあるのは縮合反応および転移反応の両者に使うための触媒の好ましい形を意味するものである。これはフェノール溶媒たとえばフェノール自体、クレゾールおよびキシレノールのようなモノヒドロキシ芳香族化合物で実質的に完全に元満または飽和されたイオン交換樹脂を意味する。もちろん、生産量を減ずる交差反応を避けるためにそのフェノール溶媒としてフェノール自体を使うのが望ましい。このフェノール溶媒の飽和段階は本発明方法で使う触媒を活性化しまた吸着水分を排除する。

上記イオン交換樹脂の縮合反応および転移反応の両者における触媒効果は、この樹脂を本発明方法で使う前にメルカプトアルコールで処理することによつて著しく増加することが判つた。すなわち、その反応帯域中にアルキルメルカプタンやメルカプト酸のような遊離のフェノール-アセトン縮合促進剤をイオン交換樹脂とともに存在させれば、その反応速度は増加するが、この促進剤を無機酸触媒とともに使つた場合に生ずるいおう汚染と同様な2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン生成物のいおう汚染を生ずる。この汚染は強いいおう臭気によつて判り、生成物を焼いて

再結晶しても除去できない。したがって、この反応速度を著しく促進する利点は生成物の汚染によつて相殺される。

ところが前記重合樹脂の骨格に結合した陽イオン交換性基の約3〜20%をメルカプトアルコールでエステル化すれば、生成物の汚染をとまわずに上述した反応を促進する利点がすべて得られる。この変性された触媒を使えば、縮合反応や転移反応の速度が大となりまたこのようにして生成された2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン中に臭気または他のいおう汚染がないために、本発明方法ではこの変性されたイオン交換樹脂を使うのが好ましい。これら部分的にエステル化されたイオン交換樹脂触媒の製法は、本明細書に参照として包含されるエフ・エヌ・アベル氏エル・ピー・コンテ氏およびエッチ・エル・ベンダー氏によつて1958年10月20日に出願された特願第768050号の明細書に記載されている。この部分的にエステル化によつてその触媒種すなわち陽イオン交換性基の3〜20%が拘束されるが、意外にも触媒活性は減じない。

これら固体のイオン交換樹脂を使うことによつて、触媒1ポンド当り著しい効率と経済性とが得られる。実験の結果、この樹脂は無限の期間にわたつて触媒効果を保っていることが判つた。すなわち、触媒の効果がなんら悪くなる徴候なしに、樹脂1ポンドにつき2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン300ポンドを製造できた。したがって、上記の樹脂を使えば触媒を再生する問題なくして製造工程を連続的かつ自動的に行うことができる。

反応を開始させるために、実質的に無水すなわち含水量が多くて2.0重量%よりも少量そして好ましくは無水すなわち含水量が2.0重量%よりも少量であるフェノールとアセトンとの両者を反応温度に加熱し、イオン交換樹脂の多孔性固定床中に下方に向けてわずかに加圧の下で通過させて適当な流速速度を保つのが適当であるが、その塔中を重力で流下させることもよい。

この触媒床から流出混合物を濃縮器に通し、ここですべての水およびアセトンとフェノールの1部分とをオーバーヘッドとして除去する。なお、この濃縮器は任意慣用の薄膜型蒸発器そして好ましくは向流の蒸気-液体流を有する薄膜型蒸発器であることができる。

その反応器からの流出混合物の温度と濃縮器内に採用した圧力とに応じて、反応水の全部と未反応のアセトンとを蒸発させるためにその反応混合物を加熱または冷却する。このような蒸気は許容される若干のフェノール蒸気と一緒にオーバーヘッドとして除去し、また2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンとフェノールとアセトン-フェノール副生物とを残留

物として残す。この濃縮温度は2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンを分解させる程高価であるべきではなく、好ましくはアセトンと水とが実質的に完全に蒸発するように調整した圧力の下で約100〜150℃であり、そしてその残留物中に実質的にすべての副生物と2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンと一緒にこの2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン1モル当り少くとも1モルそして好ましくは4〜10モルのフェノールを残留させるのである。

濃縮器からのアセトンと水とフェノールとを含有するオーバーヘッドを、水を除去するために脱水帯域を通過させそして残つたアセトンとフェノールとをその工程に再循環させる。この脱水処理はそのアセトン・水・フェノール混合物を乾燥アセトン蒸気の上昇流と接触させることによつて行うことができる。このようにすれば前記反応工程に他の成分が加わるのが避けられて、乾燥フェノールとアセトンとを循環できる。この処理において、前記混合物を塔の側方に供給しそして乾燥アセトンを、大気圧で約155〜165℃に保つた塔底部に導入する。この乾燥アセトンは供給物に接触しながら塔内を上方に移動してその供給物から水を有効に除去する。このようにして水分を含有したアセトン蒸気を塔の上部に取出す。この塔頂部は、露点比を制御して大気圧で操作した場合に約58℃に保持する。この塔頂部の温度制御は、フェノールを含有しないアセトン・水留出物を第2の塔(ここで分別蒸留によつてその水を除く)に確実に移行させるために必要である。このようにして回収された乾燥アセトンを循環させる。

前記最初の塔から出た乾燥フェノールとアセトンとからなる残留物を前記工程に循環させる。

第2の塔の残留物である水はフェノールまたは他の有機物を除くための精製をさらに行わずに棄てることができる。

本発明方法の1実施形式においては、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンとフェノールと副生物とからなる前記濃縮器からの残留物をただちに結晶生成帯域に移行させる。

この結晶生成段階はその濃縮器からの残留物を約37〜95℃に冷却することによつて行われる。この結晶生成帯域に移す供給物の濃度は濃縮器内の操作条件によつて変わる。多少のフェノールを蒸留し去ることによつて、結晶生成帯域の供給物中のフェノール対生成物のモル比を調整できる。2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン1モル当り1モルより過剰のフェノールは、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンの1部分と一緒に37〜95℃でフ

(7)

特 公 昭 41-4454

エノールに全部が可溶性である副生成物を溶解する。大部分の2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンはフェノールと1:1のモル比の付加物として結晶する。

この結晶を遠心分離、濾別または他の適当な方法によつて母液から分離しそして好ましくは他のフェノールまたはフェノール・アセトン混合物で洗つて痕跡の母液を除去する。これらの洗液および母液はフェノールと副生成物と若干の2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンとからなるものであつて、これらを後記する転移反応帯域に移す。

前記フェノールと2,2(4-ヒドロキシフェニル)プロパンと1:1付加物の洗浄された結晶は、これを融解しそして第2の蒸発帯域に仕込む。ここで2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンからフェノールを分離してこの2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンを残留物として残しかつ前記フェノールをその工程に循環させる。このようにして得られた2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン生成物は痕跡量の触媒または促進剤も含有しない。この処理効率も生成物の純度が99%またはそれ以上のものについてさえ95~99%である。

前に述べた水1.5重量%よりも少量、適当には0.5重量%よりも少量そして好ましくは0.2重量%よりも少量を含有するフェノールと副生成物と2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン混合物は、これを転移反応器に導入しそして望ましくはわずかに加圧の下でそこを通過させる。ここでその反応副生成物が2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンに転移されそしてこのようにして2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンに富んだ転移反応帯域からの流出物を前記縮合反応帯域に循環させる。

なお、別法として上記の結晶生成帯域の後に転移反応帯域を置くほかにまたはその代りに、この転移反応帯域を前記濃縮帯域の後にしかし結晶生成帯域の前に置くことができる。この場合にも他の処理段階は同じである。

次に、高純度の2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンを定常状態で連続的に製造する本発明方法の性質を一層よく示すために、その好適な具体例を図面を参照して詳細に説明する。この図面は本発明方法を実施するのに適する装置の1つの形と一連の処理段階とを説明するものである。(図面においてビス-Aは2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンを表わす。)

反応器供給原料はイ線10からの補充フェノールと、ロ線9からの補充アセトンと、ハ線46からの循環混合物と、ニ線48からのフェノール・反応副生成物・ビ

スフェノール生成物からなる循環された転移フェノール・アセトン混合物とからフィードタンク11の中で連続的に作られる。これら4つの流れはその工程に用いられる全成分に関して一定の反応器供給原料組成を保つような割合で配合される。

この段階における代表的な混合物の組成を、前記転移反応段階を含む工程とこれを含まない工程とについて比較すれば次のようである。

	転移反応段階を含まない工程	転移反応段階を含む工程
フェノール(重量%)	81.4	84.7
アセトン(重量%)	4.5	4.5
水(重量%)	0.1	0.1
2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン	5.4	6.4
副生成物(重量%)	8.6	4.3

この表から、反応器へ供給する供給原料流中の副生成物濃度(重量%)は定常状態条件において非常にすなわち8.6%から4.3%に減じられていることがわかる。

これらの流れを混合して作つた反応器供給原料流を線12および予熱器13に連続的に通過させ、ここで反応帯域に入る前に約70~75℃に加熱される。

この反応帯域はなるべくは熱除去と温度制御との装置を備えた長い室である反応器15からなり、この反応器は前に述べたようにして作られた型のフェノール溶媒で飽和された陽イオン交換樹脂の固定床そして好ましくは、ダウエックス50-X-4として販売されているジビニルベンゼンで交差結合されたスルホン化ポリスチレン樹脂の有効な遊離酸基の約20%を、前に挙げたエフ・エヌ・アベル氏その他の特願第768050号の明細書に記載の方法によつてメルカプトエタノール促進剤でエステル化した樹脂の固定床をもっている。この樹脂触媒は、反応器供給原料がその触媒床を流過するようにそしてまたこの反応器供給原料が実質的にすべての触媒と適当に接触するようにそしてまたその固体触媒が反応室から外に運び去られないように反応器15の中に置かれる。

予熱器13を通過した後、その反応器供給原料は線14を通つて反応器15の頂部に、約75℃に調節された温度で反応体と触媒との接触する滞留時間を平均約1時間とし、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンへの変換率がアセトンを基として約50モル%となるような流動速度で連続的に入れる。この反応室からの流出混合物は線16に入りそして線

(8)

特 公 昭 41-4454

28から循環したフェノール洗液の1部分と混合され、この混合物を線17を通して蒸発帯域に連続的に送給する。

この段階における代表的な混合物組成を、転移反応段階を含む工程とこれを含まない工程とについて比較すれば次のようである。

	転移反応段階を含む工程	転移反応段階を含む工程
フェノール (%)	74.2	77.7
アセトン (%)	2.2	2.2
水 (%)	0.8	0.8
2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン	14.2	14.2
副生物 (%)	8.6	5.1

この表から、本発明方法による反応段階では副生物の濃度(重量%)は8.6%から5.1%に非常に減じられていることが判る。

前記蒸発帯域を以後濃縮器18と呼ぶが、これは任意市販の向流の蒸気-液体流の連続薄膜型蒸発器が好適であつてしかも減圧の下で操作するのが好ましい。フェノールと未反応アセトンと縮合反応による水と2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンとアセトン-フェノール反応副生物とからなる蒸発供給物は線17を通して濃縮器18に連続的に入る。この濃縮器18内の圧力は未反応アセトンと縮合反応の水とをその濃縮器中の生成物から蒸発によつて除去するのに充分に低い圧力たとえば絶対圧力200mmHgにする。その残留物は好ましくは150℃以下の温度で線19に送る。なお、この蒸発量はアセトンと水とが濃縮器内の生成物から実質的に完全に除去されるように調整する。また、濃縮器内の生成物中の成分の濃度を一定に保つようにフェノールの1部分除去する。上記した要求に一致する好適な蒸発量は濃縮器に供給する供給原料流の約20重量%である。

このようにして得られた実質的に2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンとフェノールとアセトン-フェノール反応副生物とのみを含有する濃縮器残留物を線19を通して結晶生成帯域に連続的に送る。この帯域はもつとも適当にはマグマを循環させるのに充分な装置と熱除去および温度制御の装置とを備えた冷却型結晶機20よりなるものである。

他の具体例においては、線19の途中に後に詳述する転移反応器47'に似た転移反応器47'を置く。この反応器47'はフェノール溶媒で飽和されたダウエ

ックス50-X-4のような陽イオン交換樹脂を充填した室であり、この交換樹脂は好ましくは前に挙げたアベル氏その他による特願第768050号の明細書に記載の方法によつてメルカプトエタノール促進剤で部分的にエステル化されたものである。この反応器47'中の転移反応は本発明方法の好ましい具体例における反応器47で起るものと同じである。

前記混合物質を上記した結晶生成帯域内でかきまぜながら好ましくは約40℃に冷却すれば、その母液の中にフェノールと2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンとの1:1モル付加物のみからなる結晶がスラリとして生ずる。このようにして得られたスラリを線21を経て固体-液体分離帯域に送給する。

この固体-液体分離帯域は固体-液体分離器22であつて、これは適当には濾過装置と好ましくは結晶洗浄装置と温度制御装置とを備えた遠心分離機である。この母液を結晶から分離するには好ましくは約40℃で行われる。

このようにして母液から分離された後に、その結晶を線25からの無水フェノールで洗うが、洗浄液の量と洗浄方法とは最終生成物の所望の純度によつて採用される。このフェノールと2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンとの1:1モル付加物のみからなる結晶をその洗浄液から最終的に分離するには適当には濾過装置中で好ましくは結晶洗浄装置と温度制御装置とを備えた遠心分離機中で行われる。このようにして得られた母液は線23に通じた洗浄液の1部分を線26に通し、次にこれらを合わせそして最後に線27を経て循環液として反応器フィードタンク11に戻す。この循環液として使うフェノール-アセトン-フェノール反応副生物-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンからなる母液と洗浄液との混合物は、前もつて転移反応器47'で転移させなかつた場合にあるいは両方の転移反応帯域を採用する場合に、線27を経て転移反応帯域47に送給される。

この段における代表的な混合物の組成を、転移反応段階を含む工程とこれを含む工程とについて比較すれば次のようである。

	転移反応段階を含む工程	転移反応段階を含む工程
フェノール (%)	81.8	86.4
2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン	7.0	7.0
副生物 (%)	11.2	6.6

(9)

特 公 昭 41-4454

この表から、この段階においても副生物の重量%濃度が11.2%から6.6%にかなり低下されていることが判る。

また、前に述べたようにして得られた粗生成物すなわち転移反応段階を含まない工程で得られた2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンとフェノールとの1:1モル付加物の純度は一般に約62%である。しかし、転移反応段階を含む工程ではその粗生成物の純度は代表的には73.6%に上げられる。これは一層効率の良い有効な精製を容易にししかも純度の一層高い生成物の生成量を一層容易に高くすることを可能にする。

前記の線27から転移反応器47に入る混合物は、フェノール溶媒で飽和された陽イオン交換樹脂触媒(これは好ましくはナフタールアルコールで部分的にエステル化されたもの)に接触する。この反応器は温度制御装置を備えた長い室を好適とする。この反応器内に前記樹脂を多孔性床として置く。この転移反応器47の中で前記フェノールアセトン反応副生成物の1部分がその触媒と接触してさらに反応して2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンに転移する。

この転移反応器からの流出物は線48を通過してその工程を循環するためにフィードタンク11に送給される。

この段階における代表的に混合物の組成を比較すれば次のようである。

	転移反応段階を含む工程	転移反応段階を含まない工程
フェノール(%)	86.1	81.8
2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン	8.3	7.0
副生物(%)	5.6	11.2

なお、前に述べた固体-液体分離機22からの洗浄液の残分は線28を経て線16内の反応器流出流と合併されそして線17を通過して濃縮器に供給される。

フェノールと2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンとの1:1モル付加物の洗浄された結晶は固体-液体分離帯域から線29を経て融解器30に送られる。この融解器は温度制御装置を備えた攪拌タンクのようなものが適する。ここでその結晶は約130℃で融解されてフェノール中の2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンの融解物になる。この融解物を線31を経て最後の蒸発帯域に供給される。この蒸発帯域は1つまたはそれ以上の工業上の薄膜型蒸発器32からなるのが適当であり、この帯域中で好

ましくはフェノールを200℃を超えない温度でその蒸発器生成物から完全に蒸発させるのに十分に低い圧力(たとえば絶対圧力で5mmHg)で、フェノールを2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン生成物から蒸発させる。

このようにして得られた高純度の2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンの融解された流れからなる蒸発器生成物を、線33を経て冷却帯域もしくは回転ドラムフレーカー34に送り、そこから線35を経て回収される。

また、前記の最終蒸発段階からの蒸留物は線36に送りそして外部源から線24を経てこの工程に入ってくる無水フェノールと合併される。

濃縮器18から出た若干のフェノールと未反応アセトンと反応水とからなる蒸留物を線37を経て蒸留帯域に移すことによつて循環用の実質的に無水のアセトンとフェノールとを回収する。この蒸留帯域はそれぞれストリッピング部分と精留部分とリボイラーとよりなる2個の塔38と41とからなり、温度制御器と還流比制御器とを備えている。濃縮器からの留出物は塔38のはば中程に入る。乾燥アセトンは線44を通過して塔のリボイラーに入る。アセトンと水とを上記塔供給物から分離し、その塔の底部から本質的に無水のフェノールとアセトンとの混合物を得そしてこの混合物を循環液として線39を経て反応器フィードタンク11に戻す。塔38からの留出物の組成は塔頂部の温度を調整することによつて制御される。このアセトンと水とのみからなる留出物は塔38から線40を経て第2の塔41に入り、この中でアセトンと水とを分離し、その水は残留物として線42から塔を去りそして乾燥アセトンは留出物として線43から塔を去る。この塔41からの乾燥アセトンの1部分は塔38から線45を経て来た無水のフェノール-アセトン混合物と合併されて、線46を経て反応器フィードタンク11に循環される。また、塔41からの乾燥アセトンの残分は線44によつて塔38の底部に戻すことによつてその塔中で再使用される。なお、これら塔はいずれもはば大気圧の下で操作されるのが好ましい。

次に実施例によつて本発明をさらに具体的に説明する。これら実施例で%とあるのはいずれも重量%を意味するものとする。

例 1

次の組成からなる代表的な流出混合物(これは前に挙げたアベル氏その他による特願第768409号の明細書に記載の方法において反応帯域に再循環されるべきものである)を、長さ6インチそして内径が0.4インチの管状転移反応器に通す。

(10)

特 公 昭 41-4454

フェノール	80.6 重量%
水	0.7 重量%
2, 2-ビス(4-ヒドロキシ シフエニル)プロパン	4.3 重量%
アセトン-フェノール反応副 生物	14.4 重量%

なお、前記転移反応容器には、ダウエックス-X-4としてダウ、ケミカル社から販売されているスルホン化されたスチレン4%・ジビニルベンゼン共重合体の陽イオン交換樹脂触媒（これは前に挙げたアベル氏その他の特願第768050号の明細書に記載の方法によつてメルカプトエタノールで20%エステル化されそして次に溶解された無水フェノールの中に浸して無水となるようにフェノール溶液で飽和されたものである）の12ポンドが充填されている。この触媒の使用量は乾燥樹脂1gにつきH⁺の4.0ミリ当量である。前記流出混合物を75℃に予熱しそしてその触媒と接触している間はその温度に保つ。その反応器への供給速度は毎時20ポンドである。

定常状態条件が達成された後に、その転移反応器からの流出物の試料を集める。これら試料をいずれも1mmHgの絶対圧力で200℃に加熱することによつてフェノールを分離させる。次に、その残分を先ず四塩化炭素で洗つて2, 2-ビス(4-ヒドロキシシフエニル)プロパンと他の副生物とを抽出し、次にこの抽出液を冷却して2, 2-ビス(4-ヒドロキシシフエニル)プロパンを沈殿させてから残りの副生物溶液の吸光度を測定してこれを標準と比較することによつて、前記残分中の副生物含有量を決定する。この分析はこのように転移させる前の流出物について行つたのと同じ方法によつて行われた。このようにして得られた転移流出物の分析結果を次の第1表に示す。この表には便宜上前に挙げた転移させる前の流出混合物の分析結果も示す。

第 1 表

	転移された流出物 (例1)	転移させる前の流出物
フェノール	80.9%	80.6%
水	0.4%	0.7%
2, 2-ビス(4-ヒドロキシシフエニル)プロパン	6.8%	4.3%
アセトン-フェノール反応副生物	11.9%	14.4%

例 2

本例では例1で使つた触媒と同じ触媒を使つて他の

流出混合物について同じ方法によつて行つた。このようにして得られた転移反応の結果を第2表に示す。なお、この表には比較のために転移しない場合の試料の値も示してある。

第 2 表

	転移された流出物 (例2)	転移しない場合の流出物
フェノール	84.5%	84.5%
水	0.2%	0.2%
2, 2-ビス(4-ヒドロキシシフエニル)プロパン	9.6%	6.0%
アセトン-フェノール反応副生物	5.7%	9.3%

例 3

本例では転移させる流出混合物として、硫酸接触されたアセトンとフェノールとの縮合反応生成物を使う以外は例1の方法にしたがつて行つた。なお、この転移反応触媒は例1に記載のものと同じである。本例ではその反応副生物が2, 2-ビス(4-ヒドロキシシフエニル)プロパンに著しく転移した結果が得られる。

この例は縮合反応触媒がなんであつても本発明方法をフェノール-アセトン反応混合物流に広く応用できることを説明するものである。

以上本発明を詳細に説明したが本発明の構成の具体を要約すれば次のようである。

1 フェノールとアセトンとを一緒に反応帯域中で酸性縮合剤と接触させて反応させ、この反応帯域から2, 2-ビス(4-ヒドロキシシフエニル)プロパンとフェノールとアセトンと水とアセトン-フェノール反応副生物とからなる流出物を取り出し、そしてこの流出物から実質的に全部の水を除去することによつてこの流出物を濃縮することからなる2, 2-ビス(4-ヒドロキシシフエニル)プロパンの製法において、含水量が0.5重量%よりも少量である。

前記の濃縮された流出物を、転移反応帯域中に充填された実質的に不溶性であつてフェノール溶媒で飽和された陽イオン交換樹脂の多孔性物質と接触させ、そして前記のアセトン-フェノール反応副生物の少くとも1部分をさらに反応させて2, 2-ビス(4-ヒドロキシシフエニル)プロパンにすることからなる、前記2, 2-ビス(4-ヒドロキシシフエニル)プロパンの製法の改良。

2 フェノールとアセトンとを一緒に反応帯域中で、いおう性促進剤をもつ酸性縮合剤の存在で反応させ、

- この反応帯域から2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンとフェノールとアセトンと水とアセトン-フェノール反応副生物とからなる流出物を取り出し、そしてこの流出物から実質的に全部の水を除去することによりこの流出物を濃縮することからなる2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンの製法において、含水量が約0.5重量%よりも少量である前記の濃縮された流出物を、転移反応帯域中に充填されかつ50~100℃に保持された実質的に不溶性であつてフェノール溶媒で飽和された陽イオン交換樹脂の多孔性物質と接触させ、そして前記のアセトン-フェノール反応副生物の少くとも1部分をさらに反応させて2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンにすることからなる、前記2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンの製法の改良。
- 3 フェノールとアセトンとを一括に、実質的に不溶性のフェノール溶媒で飽和された陽イオン交換樹脂の多孔性物質からなる反応帯域中で反応させ、この反応帯域から2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンとフェノールとアセトンと水とアセトン-フェノール反応副生物とからなる流出物を取り出し、そしてこの流出物から実質的に全部の水を除去することによりこの流出物を濃縮することからなる2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンの製法において、含水量が約0.5重量%よりも少量である前記の濃縮された流出物を、転移反応帯域中に充填されかつ50~100℃に保持された実質的に不溶性であつてフェノール溶媒で飽和された陽イオン交換樹脂の多孔性物質と接触させ、そして前記のアセトン-フェノール反応副生物の少くとも1部分をさらに反応させて2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンにすることからなる、前記2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンの製法の改良。
- 4 フェノールとアセトンとを一括に、メルカプトアルコールで1部分エステル化されかつフェノール溶媒で飽和された実質的に不溶性の陽イオン交換樹脂の多孔性物質からなる反応帯域中で反応させ、この反応帯域から2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンとフェノールとアセトンと水とアセトン-フェノール反応副生物とからなる流出物を取り出し、そしてこの流出物から実質的に全部の水を除去することによりこの流出物を濃縮することからなる2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンの製法において、含水量が約0.5重量%よりも少量である前記の濃縮された流出物を、転移反応帯域中に充填されかつ50~100℃に保持された実質的に不溶性

であつてフェノール溶媒で飽和された陽イオン交換樹脂の多孔性物質と接触させ、そして前記のアセトン-フェノール反応副生物の少くとも1部分をさらに反応させて2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンにすることからなる、前記2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンの製法の改良。

- 5 フェノールとアセトンとを一括に、実質的に不溶性であつてフェノール溶媒で飽和された陽イオン交換樹脂の多孔性物質からなる反応帯域中で反応させ、この反応帯域から2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンとフェノールとアセトンと水とアセトン-フェノール反応副生物とからなる流出物を取り出し、そしてこの流出物から実質的に全部の水を除去することによりこの流出物を濃縮することからなる2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンの製法において、前記の濃縮された流出物をその含水量が0.5重量%よりも少量である場合に、転移反応帯域中に充填されかつ60~90℃に保持された実質的に不溶性であつてフェノール溶媒で飽和された陽イオン交換樹脂の多孔性物質と接触させ、そして前記のアセトン-フェノール反応副生物の少くとも1部分をさらに反応させて2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンにし、そしてこの転移反応帯域流出物を前記反応帯域に送給することからなる、前記2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンの製法の改良。
- 6 フェノールとアセトンとを一括に、実質的に不溶性であつてフェノール溶媒で飽和された陽イオン交換樹脂の多孔性物質からなる反応帯域中で反応させ、この反応帯域から2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンとフェノールとアセトンと水とアセトン-フェノール反応副生物とからなる流出物を取り出し、そしてこの流出物から実質的に全部の水を除去することによりこの流出物を濃縮することからなる2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンの製法において、前記の濃縮された流出物を、その含水量が0.5重量%よりも少量である場合に、転移反応帯域中に充填されかつ約75℃に保持された実質的に不溶性であつてフェノール溶媒で飽和された陽イオン交換樹脂の多孔性物質と接触させ、そして前記のアセトン-フェノール反応副生物の少くとも1部分をさらに反応させて2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンにし、そしてこの転移反応帯域流出物を前記反応帯域に送給することからなる、前記2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンの製法の改良。

改良。

7 フェノールとアセトンとを一緒に、実質的に不溶性であつてフェノール溶媒で飽和された陽イオン交換樹脂の多孔性物質からなる反応帯域中で反応させ、この反応帯域から2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンとフェノールとアセトンと水とアセトンフェノール反応副生物とからなる流出物を取り出し、この流出物からアセトンと実質的に全部の水とを分離してこの流出物を濃縮し、そしてこの流出物から2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンを除くことからなる2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンの製法において、含水量が約0.5重量%よりも少量である。

前記の濃縮された流出物を、転移反応帯域中に充填されかつ50~100℃に保持された実質的に不溶性であつてフェノール溶媒で飽和された陽イオン交換樹脂の多孔性物質と接触させ、そして前記のアセトンフェノール反応副生物の少くとも1部分をさらに反応させて2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンとなすことからなる、前記2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンの製法の改良。

8 フェノールとアセトンとを一緒に、実質的に不溶性であつてフェノール溶媒で飽和された陽イオン交換樹脂の多孔性物質からなる反応帯域中で反応させ、この反応帯域から2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンとフェノールとアセトンと水とアセトンフェノール反応副生物とからなる流出物を取り出し、この流出物をこれからアセトンと実質的に全部の水とを除去することにより濃縮しそしてこの流出物から2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンを除去することからなる2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンの製法において、

前記水とアセトンとを分離した後のしかし2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンを除去する前の段階であつて、含水量が約0.5重量%よりも少量である流出物を、転移反応帯域中に充填されかつ50~100℃に保持された実質的に不溶性であつてフェノール溶媒で飽和された陽イオン交換樹脂の多孔性物質と接触させ、そして前記のアセトンフェノール反応副生物の少くとも1部分をさらに反応させて2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンとなすことからなる、前記2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンの製法の改良。

9 フェノールとアセトンとを一緒に、メルカプトアルコールで部分的にエステル化されかつフェノールで飽和された実質的に不溶性の陽イオン交換樹脂が

らなる反応帯域中で反応させ、この反応帯域から2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンとフェノールとアセトンと水とアセトンフェノール反応副生物(この副生物は主に2,4-ジヒドロキシ-2,2-ジフェニルプロパンからなる)とからなる流出物を取り出し、この流出物をこれら実質的に全部の水とアセトンとを除去することにより濃縮しそして前記2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンをフェノールとの1:1モル付加物として除くことからなる2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンの製法において、含水量が約0.5重量%よりも少量である

前記の濃縮された流出物を、60~100℃の反応帯域中に充填されたメルカプトアルコールで部分的にエステル化されかつフェノール溶液で飽和された実質的に不溶性の陽イオン交換樹脂の多孔性物質と接触させ、そして前記の2,4-ジヒドロキシ-2,2-ジフェニルプロパンの少くとも1部分をさらに反応させて2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンとなすことからなる、前記2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンの製法の改良。

10 本文中に記載の方法、触媒または装置の新しい特徴。

追加の関係

本発明の特許第300076号(特公昭37-981)は「フェノールとアセトンとを実質的に無水条件の下で実質的に不溶性の陽イオン交換樹脂の存在において30~125℃の温度で反応帯域中で接触させ、反応帯域からの流出物を、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンフェノール付加物、反応副生物およびフェノールを含有する流れと、アセトン、水およびフェノールを含有する流れとの2つの流れに分離し、最初の流れから反応副生物を除去し、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンを回収し、反応副生物、フェノールおよびアセトンを反応帯域に再循環させることからなる、アセトンと化学量論的量よりも過剰に存在するフェノールとを触媒として実質的に不溶性の陽イオン交換樹脂を存在させて反応させる2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンの連続的製法」である。本発明は、原発明の改良に係わるものであつて、前記反応帯域から得られるフェノールとアセトンとの反応流出物を、その含水量が1.5重量%よりも少量になるまで濃縮してから、実質的に不溶性であつてフェノール溶媒で飽和された陽イオン交換樹脂からなる転移反応帯域中で反応させることにより、この流出物中の前記副生物の少くとも1部分を

(13)

特 公 昭 41-4454

2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンに転移させることによつて、一層収量よくかつ一層高純度の2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンを一層容易に製造する方法である。

特許請求の範囲

1 アセトンと化学量論的量よりも過剰に存在するフェノールとを實質的に無水条件の下で實質的に不溶性の陽イオン交換樹脂の存在において30~125℃の温度で反応帯域中で接触させ、反応帯域からの流出物を、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、反応副生物およびフェノールを含有する流れと、アセトン、水およびフェノールを含有する流れとの2つの流れに分離し、最初の流れから反応副生物を除去し、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンを

回収し、反応副生物、フェノールおよびアセトンを反応帯域に再循環させることからなる2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンの連続的製法において、反応副生物および未反応フェノールを含む前記第一の流れを2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンの回収後または回収前にその含水量が1.5重量%よりも少量であるように實質的に無水の状態にした後、転移反応帯域中に充填された實質的に不溶性であつてフェノール溶媒で飽和された陽イオン交換樹脂の多孔性物質と接触させて該反応副生物の少なくとも一部分をさらに2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンに転化した後前記反応帯域へ再循環することからなる2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンの改良された製法。

